

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-161342

(43)Date of publication of application : 19.06.1998

(51)Int.Cl. G03G 9/083
G03G 9/08
G03G 9/10

(21)Application number : 08-334758

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 29.11.1996

(72)Inventor : YADA YOSHIO
ITO NAOKI

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVELOPER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To ensure high transfer efficiency, to form a high density and high quality image over a long period of time and to prevent the occurrence of unevenness in a solid black part even at high temp. and humidity by specifying the specific surface area, etc., of superfine particle-shaped TiO₂ added to magnetic toner particles.

SOLUTION: Superfine particle-shaped TiO₂ made hydrophobic by surface treatment with a fatty acid salt of Al and hydrophobic silica as additives are added to magnetic toner particles contg. a bonding resin and magnetic powder. The TiO₂ has 80-120m²/g specific surface area, 50-80wt.% hydrophobic degree and 0.4-1.1wt.% alumina content. The magnetic toner particles are mixed with 10-40 pts.wt. carrier particles based on 100 pts.wt. of the toner particles. In the case of >40 pts.wt. carrier particles, stabilities of image density, fog and resolution deteriorate at the time of continuous printing. In the case of <10 pts.wt., the magnetic toner particles aggregate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.06.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3002426

[Date of registration] 12.11.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the developer for electrophotography which mixed the magnetic toner particle which contains binding resin and magnetic powder at least, and the carrier particle The ultrafine particle titanium oxide in which said magnetic toner particle carried out surface preparation and which carried out hydrophobing with fatty-acid aluminum, A hydrophobing silica is added. Said ultrafine particle titanium oxide The developer for electrophotography which are 50 - 80 % of the weight, and 0.4 - 1.1 % of the weight of alumina contents whenever [specific-surface-area 80-120m²/g and hydrophobing], and carried out 10-40 weight section mixing of said carrier particle to said magnetic toner particle 100 weight section.

[Claim 2] The developer for electrophotography of claim 1 whose carbon numbers of the fatty-acid part of said fatty-acid aluminum are 15-20.

[Claim 3] The developer for electrophotography of claims 1 or 2 whose additions of said ultrafine particle titanium oxide in said magnetic toner particle are less than 1 % of the weight.

[Claim 4] the mean particle diameter of said magnetic toner particle -- 5-12 micrometers it is -- one developer for electrophotography of claims 1-3.

[Claim 5] the mean particle diameter of said carrier particle -- 10-100 micrometers it is -- one developer for electrophotography of claims 1-4.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the developer for electrophotography for developing the electrostatic latent image in a xerography.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although there are a printer besides a copying machine, FAX, etc. in the device using a xerography in recent years, 2 component methods with which these development methods use a toner, a carrier, etc., and 1 magnetic component method using the toner with which the magnetic substance is contained inside a toner not using a carrier and the nonmagnetic 1 component method which does not use the magnetic substance into a toner further are learned.

[0003] Moreover, the toner for developers was not what can also fully satisfy the effectiveness of fluid grant further rather than had the enough stability of electrification, although silica pulverized coal, titanium oxide pulverized coal, etc. were generally used for the object of fluid improvement.

[0004] Then, the method of performing surface treatment to titanium oxide pulverized coal by the silicone oil, a coupling agent, etc., giving hydrophobicity, and aiming at improvement in the stability of electrification, a fluidity, and dispersibility with each official report of JP,2-109058,A, JP,4-40467,A, JP,4-70847,A, and JP,4-340558,A, is proposed.

[0005] However, titanium oxide pulverized coal by which the conventional proposal is made, In order to stabilize the electrification nature under each environment and to raise whenever [hydrophobing], using a processing agent so much, it is not [that it is easy to condense titanium oxide pulverized coal] necessarily effective in fluid improvement, and imprint nature gets worse as a result, deterioration of concentration or image quality arises by long-term activity, concentration and image quality deteriorate by the activity under heat and high humidity, or concentration nonuniformity occurs.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is offering the developer for electrophotography which the object of this invention has good imprint effectiveness, and can obtain rear-spring-supporter high concentration and a high-definition image at a long period of time, and black solid nonuniformity's does not generate under heat and high humidity.

[0007]

[Means for Solving the Problem] Such an object is attained by following this invention.

[0008] (1) In the developer for electrophotography which mixed the magnetic toner particle which contains binding resin and magnetic powder at least, and the carrier particle The ultrafine particle titanium oxide in which said magnetic toner particle carried out surface preparation and which carried out hydrophobing with fatty-acid aluminum, A hydrophobing silica is added. Said ultrafine particle titanium oxide The developer for electrophotography which are 50 - 80 % of the weight, and 0.4 - 1.1 % of the weight of alumina contents whenever [specific-surface-area 80-120m²/g and hydrophobing], and carried out 10-40 weight section mixing of said carrier particle to said magnetic toner particle 100 weight section.

[0009] (2) The developer for electrophotography of the above (1) whose carbon numbers of the fatty-acid part of said fatty-acid aluminum are 15-20.

[0010] (3) The above (1) or (2) developers for electrophotography whose addition of said ultrafine particle titanium oxide in said magnetic toner particle is less than 1 % of the weight.

[0011] (4) the mean particle diameter of said magnetic toner particle -- 5-12 micrometers it is -- one developer for electrophotography of above-mentioned (1) - (3).

[0012] (5) the mean particle diameter of said carrier particle -- 10-100 micrometers it is -- one developer for

electrophotography of above-mentioned (1) - (4).

[0013] In addition, the toner containing the titanium oxide processed with the fatty-acid metal salt is indicated by JP,4-452,A. However, it is the nonmagnetic toner which is indicated here. Therefore, unlike this invention, an alumina content is not indicated at all whenever [hydrophobing / of titanium oxide].

[0014]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail.

[0015] The developer for electrophotography of this invention contains a magnetic toner particle and a carrier particle.

[0016] The magnetic toner particle of this invention contains binding resin and magnetic powder, and an external additive is added further. In this invention, the ultrafine particle titanium oxide and the hydrophobic silica which carried out surface preparation and which carried out hydrophobing with fatty-acid aluminum as an external additive are used. For specific surface area, whenever [80-120m²/g and hydrophobing] is [the alumina content of the ultrafine particle titanium oxide in this case] 0.4 - 1.1 % of the weight 50 to 80% of the weight. Moreover, the mixing ratios of a magnetic toner particle and a carrier particle are the carrier particle 10 - 40 weight sections to the magnetic toner particle 100 weight section.

[0017] Thus, using an external additive, imprint effectiveness can be good, and can obtain rear-spring-supporter high concentration and a high-definition image at a long period of time by making the mixing ratio of a magnetic toner particle and a carrier particle into the above-mentioned range, and generating of black solid nonuniformity can be controlled also under heat and high humidity. On the other hand, if specific surface area becomes larger than 120m²/g, it will become easy to condense, and it becomes imprint effectiveness and the cause of image quality lowering, and filming occurs.

[0018] Moreover, if it becomes smaller than 80m²/g, a fluidity will get worse, the conveyance nature of a magnetic toner particle worsens, and it becomes easy to generate black solid nonuniformity.

[0019] Furthermore, if whenever [hydrophobing] becomes smaller than 50 % of the weight, it will become impossible to maintain the stability of the development property under each environment, and generating of concentration lowering will come to be especially seen at the time of heat and high humidity. Moreover, if 80 % of the weight is surpassed, the stability of electrification will get worse, and a magnetic toner particle will carry out the charge up especially under damp. For this reason, imprint effectiveness will fall.

[0020] Moreover, if the alumina content of ultrafine particle titanium oxide becomes less than 0.4% of the weight, the amount of adsorption of a fatty acid will fall, a fatty acid will become two-layer adsorption further, coagulation will take place at the time of desiccation, and a big and rough particle will be generated. For this reason, imprint effectiveness falls and deterioration of image quality and generating of black solid nonuniformity are seen.

[0021] In addition, specific surface area is the value which meant the BET specific surface area and was measured by the pressure constant method for BET method in area meter (German SUTORE line company make).

[0022] Moreover, an alumina content is the value measured by the assay by fluorescence-X-rays equipment.

[0023] Whenever [hydrophobing] is measured as follows. 10ml of methanol solutions of predetermined concentration (% of the weight) is extracted in a test tube with 25ml stopper. A little (about 10mg) ultrafine particle titanium oxide is thrown in, and the existence of sedimentation is checked. It examines with the methanol solution in every 2.5 % of the weight, whenever [hydrophobing] is displayed by sedimentation weightlessness % - sedimentation owner weight %, and this is considered as whenever [hydrophobing].

[0024] Moreover, in addition of only a hydrophobic silica, there is an inclination which the negative electrification nature of a magnetic toner particle increases under low-humidity/temperature, electrification becomes excessive and fogging occurs. Moreover, deterioration of the image quality under heat and high humidity is seen, and black solid nonuniformity occurs. On the other hand, in addition of only ultrafine particle titanium oxide, sufficient fluidity of a magnetic toner particle is not acquired, but generating of black solid nonuniformity is seen. Moreover, image quality will deteriorate.

[0025] Moreover, if a carrier particle surpasses 40 weight sections to the magnetic toner particle 100 weight section, the image concentration at the time of a continuation print, fogging, and the stability of resolution will get worse. Moreover, when it comes to under 10 weight sections, it becomes easy to generate the white stripe by condensation of a magnetic toner particle. Moreover, the black solid nonuniformity deterioration of the image quality by the continuation print and under heat and high humidity will occur.

[0026] The external additive of a magnetic toner particle used for this invention is explained further. The hydrophobic ultrafine particle titanium oxide which carried out surface preparation and which carried out hydrophobing with fatty-acid aluminum is the thing of 0.4 - 1.1 % of the weight of alumina contents 50 to 80% of the weight whenever [specific-surface-area 80-120m²/g and hydrophobing].

[0027] In this case, although the titanium oxide with which the surface preparation by fatty-acid aluminum is presented is the anatase usually obtained by the sulfuric-acid method, it may be a rutile. And the mean particle diameter of the primary particle is about 10-30nm, and after surface treatment, the mean particle diameter of the primary particle is about 20-40nm as it is large.

[0028] The process of surface treatment is as follows. That is, distributed adjustment is carried out, the titanium oxide used as a raw material which is usually a hydrated compound is washed, and it calcinates after desiccation, and it distributes after this, grinds, and classifies further. To this classified thing, specified quantity addition is carried out, and fatty-acid aluminum is processed, is washed to it, it dries to it, and above-mentioned hydrophobic ultrafine particle titanium oxide is obtained through predetermined heat treatment and the process of grinding.

[0029] In this case, as fatty-acid aluminum used, there is especially no limit and it can use the aluminium compound of the following fatty acids. As a fatty acid, namely, a formic acid, an acetic acid, a propionic acid, butanoic acid, a valeric acid, A caproic acid, enanthic acid, a caprylic acid, pelargonic acid, a capric acid, Undecylic acid, a lauric acid, a tridecyl acid, a myristic acid, pentadecyl acid, A palmitic acid, a heptadecyl acid, stearin acid, a nonadecane acid, arachin acid, Behenic acid, a lignoceric acid, a cerotic acid, a heptacosane acid, a montanoic acid, Saturated fatty acid, such as a melissic acid and a RAKUSERU acid, an acrylic acid, a crotonic acid, Unsaturated fatty acid, such as isocrotonic acid, undecylenic acid, oleic acid, an elaidic acid, a cetoleic acid, an erucic acid, brassidic acid, a sorbic acid, linolic acid, a linolenic acid, an arachidonic acid, a PUROPI all acid, and a steer roll acid, etc. is mentioned.

[0030] Especially, the fatty acid of carbon numbers 15-20 and division saturated fatty acid are desirable, and are specifically pentadecyl acid, a palmitic acid, a heptadecyl acid, stearin acid, a nonadecane acid, arachin acid, etc. Stearin acid etc. is especially desirable practically.

[0031] As for the addition of the ultrafine particle titanium oxide which carried out surface preparation and which carried out hydrophobing with the fatty-acid aluminum in a magnetic toner particle, it is desirable that it is less than 1 % of the weight, and it is especially desirable that it is 0.1 - 0.8 % of the weight further 0.05 to 0.9% of the weight. The effectiveness of this invention improves by considering as such an addition. On the other hand, if there are too many additions, the conductivity of a toner becomes high, and electrification will fall and it will be easy to become the cause of concentration lowering.

[0032] Moreover, there is especially no limit that the hydrophobic silica used with the ultrafine particle titanium oxide which carried out surface preparation, and which carried out hydrophobing with fatty-acid aluminum as an external additive in this invention should just use a well-known thing. What processed the front face by the coupling agent, silicone oil, etc. may be used if needed.

[0033] It is desirable to use that the mean particle diameter (diameter when converting projected area into a circle when a particle is not spherical) of whose is 5-20nm as a hydrophobic silica.

[0034] Moreover, as for the addition of the hydrophobic silica in a magnetic toner particle, it is desirable that they are 0.1 - 5 % of the weight and further 0.3 - 2.0 % of the weight. The effectiveness of this invention improves by considering as such an addition. On the other hand, if an addition increases, negative electrification of a magnetic toner particle will become excessive under low-humidity/temperature, it becomes easy to generate fogging, and if an addition decreases, sufficient fluidity of a magnetic toner particle will no longer be acquired.

[0035] The magnetic toner particle for the electrophotography developers of this invention can be made to contain a magnetic particle as an external additive with a hydrophobic silica and hydrophobic ultrafine particle titanium oxide.

[0036] The addition of the magnetic particle in a magnetic toner particle is made into about 0.1 - 10 % of the weight. Thereby, irrespective of development bias, generating of fogging can be controlled and good image quality can be acquired.

[0037] The configuration of the magnetic toner particle by which the above external additives of this invention were added contains binding resin and magnetic powder as an internal agent at least, and as binding resin, although each thing conventionally used for a toner, for example is usable, SUCHIRE system copolymerization resin is especially suitable. Styrene system copolymerization resin is obtained from the copolymerization reaction of a styrene system monomer and the vinyl system monomer which can be copolymerized.

[0038] As a monomer which can be copolymerized, in this case, styrene and its derivative, A methyl acrylate, an ethyl acrylate, acrylic-acid isopropyl, acrylic-acid n-butyl, Acrylic-acid alpha-ethylhexyl, acrylic-acid alpha-hydroxyethyl, Acrylic-acid hydroxypropyl, a methyl methacrylate, ethyl methacrylate, Methacrylic-acid isopropyl, n-butyl methacrylate, methacrylic-acid isobutyl, Methacrylic-acid n-hexyl, methacrylic-acid lauryl, methacrylic-acid alpha-hydroxyethyl, Acrylic ester, such as methacrylic-acid hydroxypropyl, or methacrylic ester, other vinyl ester, ethylene system olefins, and ethylene system unsaturated carboxylic acid are mentioned.

[0039] In addition, vinyl ester, ethylene system olefins, and ethylene system unsaturated carboxylic acid are mentioned.

[0040] In addition, polyester resin is also usable. Polyester resin is obtained by the condensation polymerization reaction of a polybasic acid component and a polyhydric-alcohol component.

[0041] As polybasic acid in this case, the aliphatic series polycarboxylic acid represented by oxalic acid, malonic-acid, succinic-acid, glutaric-acid, adipic-acid, pimelic-acid, suberic-acid, azelaic-acid, SEBESHIN acid, MEREIN acid, fumaric-acid, phthalic-acid, isophthalic acid, terephthalic-acid, 1, 4-cyclohexane dicarboxylic acid, 1, and 3-cyclohexane dicarboxylic acid, alicyclic polycarboxylic acid, and its anhydride are mentioned.

[0042] As polyhydric alcohol, moreover, ethylene glycol, propylene glycol, A trimethylene glycol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 1, 7-heptane diol, 1, 8-octanediol, 1, 9-nonane diol, 1, 10-Deccan diol, a pinacol, Hydrobenzoin, a bends pinacol, a cyclopentane -1, 2-diol, a cyclohexane -1, 2-diol, a cyclohexane -1, the aliphatic polyalcohol represented by 4-diol, aromatic series polyalcohol, and alicyclic polyalcohol are mentioned.

[0043] As other resin, an epoxy resin, silicone resin, a fluororesin, polyamide resin, acrylic resin, polyurethane resin, polyether resin, polyvinyl alcohol resin, polyethylene, an ethylene-vinyl acetate copolymer, polypropylene, etc. are mentioned.

[0044] If needed, two or more kinds can be mixed and these resin can also be used, although only one kind may be used.

[0045] Furthermore, as a manufacturing method of these resin, it can manufacture in conventionally well-known polymerization methods, such as a suitable combination of a solution polymerization method, a suspension-polymerization method, an emulsion-polymerization method, a bulk-polymerization method, thermal polymerization, catalytic polymerization, a high-pressure-polymerization method, low voltage polymerization methods, and these polymerization methods.

[0046] On the other hand, as magnetic powder, there are no metals, such as iron, manganese, cobalt, nickel, and chromium, and Metallic oxides, such as those alloys, and chrome oxide, an iron sesquioxide, a tri-iron tetraoxide, The ferrite of each thing known as a magnetic material from before expressed with general formula $MO-Fe_2O_3$ (one sort or two sorts or more of metals with which M is chosen from a metal group univalent [, such as Fe, Mn, Co, nickel, Mg, Zn, Cd, Ba, and Li,] or divalent) is usable.

[0047] and magnetic powder -- mean particle diameter of 0.01-10 micrometers especially -- 0.05-3 micrometers it is -- things are desirable. If mean particle diameter becomes small, since the magnetism of a magnetic toner particle will become low, it is in the inclination which toner omission generates. On the other hand, when mean particle diameter becomes large, image concentration falls and it is in the inclination for image quality to deteriorate.

[0048] In this case, mean particle diameter is measured by the following approach. He is Micromeritics made from the Shimazu science device by the BET one point method for BET method. Specific surface area (BET one point method for BET method) S_w is surveyed using flow soap 2300 form. And what is necessary is just to ask for mean particle diameter D from the relation between grain size and specific surface area according to the following formulas.

[0049] $S_w = [4\pi(D_i/2)^2] / [\pi(D_i/2)^2 \rho]$; -- specific-surface-area D_i ; particle diameter n_i ; -- the number ρ of particles ; $D = 6/\rho S_w$ of consistencies of fine particles -- as for especially the magnetic powder content in a magnetic toner particle, it is desirable that it is 30 - 60 % of the weight 20 to 70% of the weight again. If a magnetic powder content decreases, since the magnetism as a magnetic toner particle will decline, when image degradation of degradation of resolution, buildup of fogging, etc. arises and a magnetic powder content increases, it is in the inclination for the electrification engine performance to fall and for fixable [of image concentration / lowering and fixable] to get worse.

[0050] the mean particle diameter of the magnetic toner particle in this invention -- 5-12 micrometers it is -- if resolution will get worse if things are desirable and mean particle diameter becomes large, a high-definition image is no longer obtained and mean particle diameter becomes small -- the fluidity of a developer -- getting worse -- a developer - - condensing -- being easy -- image quality deteriorates.

[0051] With a Coulter counter, the volume particle diameter of measured value is computed in measurement of the mean particle diameter of a magnetic toner particle, and let mean particle diameter be mean particle diameter the 50% at it. In a Coulter counter, the iso ton II (coal tar electronics company make) is used as the electrolytic solution, for example, it is 100 micrometers of diameters of aperture. Volume criteria are measured using Coulter counter TA-II (coal tar electronics company make).

[0052] An electrification control agent and other additives may also be included in the magnetic toner particle for developers in this invention as an internal agent if needed. An electrification control agent is added if needed, in order to control an electrification polarity, the amount of electrifications, etc. It is desirable to use the electrification control agent of the low-molecular-weight polymer of the weight average molecular weight 1,000-20,000 indicated by JP,3-256053,A by this invention. As for such an electrification control agent, it is desirable that it is 0.05 in magnetic toner

particle - 10 weight section extent.

[0053] Moreover, as for a metallic complex azo system color and the Nigrosine system color, to the magnetic toner particle for developers in this invention, not containing is desirable. the case where a metallic complex azo system color and the Nigrosine system color are contained among electrification control agents -- especially -- the initial toner content in a developer -- increasing -- a toner -- the time of making it rich -- the increment in fogging of toner scattering and the non-image section, and lowering of concentration -- it is because it is easy to produce toner SUPENTO etc. further. Such a metallic complex azo system color internal is not desirable, and the Nigrosine system color are indicated by JP,2-72373,A etc.

[0054] Moreover, the carbon black of 0.1 - 10 weight section may be added as a color tone ready pigment.

[0055] Moreover, as an additive with which internal [of others] is carried out, olefins or silicone oils, such as a wax, polyethylene, and polypropylene, can be used. A wax is added as a release agent if needed for offset prevention. Although what is necessary is for there to be especially no limit in the wax to be used, and just to use well-known various waxes, for example, polyethylene wax, a polypropylene wax, silicone wax, etc. in this invention, these are chosen according to demand characteristics. As for the content of these waxes, it is desirable that it is 0.5 in toner particle - 20 weight section.

[0056] The magnetic toner particle for developers in this invention can add an external additive to the toner particle containing an internal agent, and can manufacture it by mixing with high-speed mixers, such as a Henschel mixer and a V type blender.

[0057] There is especially no limit in the construction material of the carrier which uses the developer for electrophotography of this invention although a carrier particle is mixed by the magnetic toner particle, and iron, magnetite, and various soft magnetic materials, such as various ferrites, are usable.

[0058] in this case, any of the well-known presentations various [, such as a Mg-Cu-Zn ferrite, a nickel-Zn ferrite, and a Cu-Zn ferrite,] as a ferrite -- although -- it is usable.

[0059] If needed, these carrier particles may have coats, such as acrylic resin, silicone resin, and fluorine system resin, or may also contain binders, such as polyester resin and styrene-acrylic resin, like the above-mentioned toner particle. The carrier particle contained in the developer of this invention is the mean particle diameter of 10-100 micrometers. It is 20-80 micrometers more preferably. It is desirable that it is a thing. When mean particle diameter becomes large, resolution gets worse and it is in the inclination which the contamination inside the plane by toner scattering generates. Moreover, when mean particle diameter becomes small, it is in the inclination which carrier length generates.

[0060] In this case, it expresses with 50% particle diameter of volume particle diameter calculation of the measured value in the micro truck method mean particle diameter. Namely, what is necessary is to use a dispersant and just to compute the sample which water was made to distribute from the data obtained by measuring volume criteria for example, using a micro truck STD (7991-0) type (product made from LEEDS&NORTHROP).

[0061] In the developer of this invention, the carrier particle mixed is 10 - 40 weight section to the magnetic toner particle 100 weight section as above-mentioned.

[0062] In addition, what is necessary is just to use a NAUTA mixer, a V type blender, etc. on the occasion of mixing.

[0063] [Example] Hereafter, the concrete example of this invention is given with the example of a comparison, and this invention is explained to a detail. However, these do not limit this invention at all.

[0064] The hydrophobic ultrafine particle titanium oxide used as an additive in the following examples and examples of a comparison is shown in a table 1.

[0065]

[A table 1]

表 1

	表面処理剤	比表面積 (m^2/g)	疎水化度 (重量%)	アルミナ含有量 (重量%)
A	ステアリン酸アルミニウム	108.9	60.0	0.90
B	ステアリン酸アルミニウム	85.6	72.5	1.03
C	ステアリン酸アルミニウム	118.1	52.5	0.52
D*	ステアリン酸アルミニウム	130.5*	57.5	0.73
E*	ステアリン酸アルミニウム	71.2*	60.0	0.86
F*	ステアリン酸アルミニウム	109.9	42.5*	0.49
G*	ステアリン酸アルミニウム	93.2	85.0*	1.05
H*	ステアリン酸アルミニウム	101.4	52.5	0.31*
I*	ステアリン酸アルミニウム	102.7	57.5	1.29*
J*	環状シリコンオイル*	95.0	52.5	0.80
K*	アミノシラン*	98.0	52.5	0.81

*本発明の範囲外

[0066] Moreover, manufacture of a carrier particle was performed as follows.

[0067] Manufacture $10.5\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-}7.5\text{CuO-}20\text{ZnO-}62\text{Fe}_2\text{O}_3$ of a carrier particle The thing of a presentation (mol %) was put into the mixer, and it was made the slurry regime, mixed, and ground in attritor further. It spray-dryer-corned, this was dried and it sintered with the electric furnace further. Subsequently, the carrier particle 1 (mean particle diameter of 35 micrometers), the carrier particle 2 (mean particle diameter of 50 micrometers), and the carrier particle 3 (mean particle diameter of 70 micrometers) were obtained with the shifter and the pneumatic elutriation machine.

[0068] The developer for electrophotography was created using the above thing.

[0069] The toner constituent of the example 1 following was enough mixed with the Henschel mixer, with the heat dissolution kneading machine, after kneading, it cooled and coarse grinding was performed with the hammer mill. Then, after pulverizing in a jet impact mill, the following external additive was mixed for the superfluous fines region with the Henschel mixer after clearance with the pneumatic elutriation machine.

[0070] Then, the pneumatic elutriation machine removed the superfluous coarse powder region, and the magnetic toner particle of predetermined particle size distribution was obtained. the mean particle diameter of this magnetic toner particle -- 10 micrometers it was .

[0071] Furthermore, the magnetic toner particle 100 weight section and mean particle diameter of 50 micrometers which were obtained 25 weight sections mixing of the carrier particle 2 was carried out, and the developer was created.

[0072]

Toner constituent;

- Magnetic powder 62 weight sections - styrene-butyl acrylic resin The 100 weight sections - polypropylene wax Five weight sections - electrification control agent The 1.5 weight sections External additive;

(as opposed to the toner constituent 100 weight section)

- Hydrophobic silica The 0.5 weight sections - hydrophobic ultrafine particle titanium oxide A The 0.1 weight sections - magnetic particle In 3.0 weight sections examples 2 example 1, the magnetic toner particle was obtained like the example 1 except changing hydrophobic ultrafine particle titanium oxide A of an external additive into B. the mean particle diameter of this magnetic toner particle -- 10 micrometers it was .

[0073] Furthermore, the magnetic toner particle 100 weight section and mean particle diameter of 50 micrometers which were obtained like the example 1 25 weight sections mixing of the carrier particle 2 was carried out, and the developer was created.

[0074] In example 3 example 1, the magnetic toner particle was obtained like the example 1 except changing hydrophobic ultrafine particle titanium oxide A of an external additive into C. the mean particle diameter of this magnetic toner particle -- 10 micrometers it was .

[0075] Furthermore, the magnetic toner particle 100 weight section and mean particle diameter of 50 micrometers which were obtained like the example 1 25 weight sections mixing of the carrier particle 2 was carried out, and the developer was created.

[0076] In example of comparison 1 example 1, the magnetic toner particle was obtained like the example 1 except adding the external additive except hydrophobic ultrafine particle titanium oxide A. the mean particle diameter of this magnetic toner particle -- 10 micrometers it was .

[0077] Furthermore, the magnetic toner particle 100 weight section and mean particle diameter of 50 micrometers which were obtained like the example 1 25 weight sections mixing of the carrier particle 2 was carried out, and the developer was created.

[0078] In example of comparison 2 example 1, the magnetic toner particle was obtained like the example 1 except changing hydrophobic ultrafine particle titanium oxide A of an external additive into D. the mean particle diameter of this magnetic toner particle -- 10 micrometers it was .

[0079] Furthermore, the magnetic toner particle 100 weight section and mean particle diameter of 50 micrometers which were obtained like the example 1 25 weight sections mixing of the carrier particle 2 was carried out, and the developer was created.

[0080] In example of comparison 3 example 1, the magnetic toner particle was obtained like the example 1 except changing hydrophobic ultrafine particle titanium oxide A of an external additive into E. the mean particle diameter of this magnetic toner particle -- 10 micrometers it was .

[0081] Furthermore, the magnetic toner particle 100 weight section and mean particle diameter of 50 micrometers which were obtained like the example 1 25 weight sections mixing of the carrier particle 2 was carried out, and the developer was created.

[0082] In example of comparison 4 example 1, the magnetic toner particle was obtained like the example 1 except changing hydrophobic ultrafine particle titanium oxide A of an external additive into F. the mean particle diameter of this magnetic toner particle -- 10 micrometers it was .

[0083] Furthermore, the magnetic toner particle 100 weight section and mean particle diameter of 50 micrometers which were obtained like the example 1 25 weight sections mixing of the carrier particle 2 was carried out, and the developer was created.

[0084] In example of comparison 5 example 1, the magnetic toner particle was obtained like the example 1 except changing hydrophobic ultrafine particle titanium oxide A of an external additive into G. the mean particle diameter of this magnetic toner particle -- 10 micrometers it was .

[0085] Furthermore, the magnetic toner particle 100 weight section and mean particle diameter of 50 micrometers which were obtained like the example 1 25 weight sections mixing of the carrier particle 2 was carried out, and the developer was created.

[0086] In example of comparison 6 example 1, the magnetic toner particle was obtained like the example 1 except changing hydrophobic ultrafine particle titanium oxide A of an external additive into H. the mean particle diameter of this magnetic toner particle -- 10 micrometers it was .

[0087] Furthermore, the magnetic toner particle 100 weight section and mean particle diameter of 50 micrometers which were obtained like the example 1 25 weight sections mixing of the carrier particle 2 was carried out, and the developer was created.

[0088] In example of comparison 7 example 1, the magnetic toner particle was obtained like the example 1 except changing hydrophobic ultrafine particle titanium oxide A of an external additive into I. the mean particle diameter of this magnetic toner particle -- 10 micrometers it was .

[0089] Furthermore, the magnetic toner particle 100 weight section and mean particle diameter of 50 micrometers which were obtained like the example 1 25 weight sections mixing of the carrier particle 2 was carried out, and the developer was created.

[0090] In example of comparison 8 example 1, the magnetic toner particle was obtained like the example 1 except changing hydrophobic ultrafine particle titanium oxide A of an external additive into J. the mean particle diameter of this magnetic toner particle -- 10 micrometers it was .

[0091] Furthermore, the magnetic toner particle 100 weight section and mean particle diameter of 50 micrometers which were obtained like the example 1 25 weight sections mixing of the carrier particle 2 was carried out, and the developer was created.

[0092] In example of comparison 9 example 1, the magnetic toner particle was obtained like the example 1 except changing hydrophobic ultrafine particle titanium oxide A of an external additive into K. the mean particle diameter of this magnetic toner particle -- 10 micrometers it was .

[0093] Furthermore, the magnetic toner particle 100 weight section and mean particle diameter of 50 micrometers which were obtained like the example 1 25 weight sections mixing of the carrier particle 2 was carried out, and the developer was created.

[0094] In example of comparison 10 example 1, the magnetic toner particle was obtained like the example 1 except adding the external additive which made the amount of hydrophobic ultrafine particle titanium oxide A the 0.5 weight section except for a hydrophobic silica. the mean particle diameter of this magnetic toner particle -- 10 micrometers it was .

was .

[0095] Furthermore, the magnetic toner particle 100 weight section and mean particle diameter of 50 micrometers which were obtained like the example 1 25 weight sections mixing of the carrier particle 2 was carried out, and the developer was created.

[0096] 25 weight sections mixing of the carrier particle 3 with a magnetic toner particle 100 weight section and a mean particle diameter of 70 micrometers obtained in example 4 example 1 was carried out, and the developer was created.

[0097] 25 weight sections mixing of the carrier particle 1 with a magnetic toner particle 100 weight section and a mean particle diameter of 35 micrometers obtained in example 5 example 1 was carried out, and the developer was created.

[0098] 15 weight sections mixing of the carrier particle 2 with a magnetic toner particle 100 weight section and a mean particle diameter of 50 micrometers obtained in example 6 example 1 was carried out, and the developer was created.

[0099] 35 weight sections mixing of the carrier particle 2 with a magnetic toner particle 100 weight section and a mean particle diameter of 50 micrometers obtained in example 7 example 1 was carried out, and the developer was created.

[0100] In example 8 example 1, the magnetic toner particle was obtained like the example 1 except changing hydrophobic ultrafine particle titanium oxide A of an external additive into the 1.2 weight section from the 0.1 weight section. the mean particle diameter of this magnetic toner particle -- 10 micrometers it was .

[0101] Furthermore, the magnetic toner particle 100 weight section and mean particle diameter of 50 micrometers which were obtained like the example 1 25 weight sections mixing of the carrier particle 2 was carried out, and the developer was created.

[0102] Five weight sections mixing of the carrier particle 2 with a magnetic toner particle 100 weight section and a mean particle diameter of 50 micrometers obtained in example of comparison 11 example 1 was carried out, and the developer was created.

[0103] 50 weight sections mixing of the carrier particle 2 with a magnetic toner particle 100 weight section and a mean particle diameter of 50 micrometers obtained in example of comparison 12 example 1 was carried out, and the developer was created.

[0104] (Print test) The print test of 3000 sheets was carried out as mentioned above with the laser beam printer (six-sheet opportunity [A part for /]) of marketing of the obtained developer, and the image concentration at the first stage [under ordinary temperature normal relative humidity (20 degree-C60%RH)] and 3000-sheet print event, image quality and the early image concentration under heat and high humidity (32.5-degree-C80%RH), image quality (image quality), and black solid nonuniformity were evaluated. Moreover, the imprint effectiveness in ordinary temperature normal relative humidity was also evaluated.

[0105] In addition, assessment was performed by the intermittent print trial.

[0106] An intermittent print trial transmits by setting fixed time amount (several seconds) spacing after transmitting data to a printer until it transmits again, and it means the thing of the test method with which a printer will be in non-operating status in the meantime.

[0107] Measurement thru/or the assessment approach were carried out as follows.

[0108] Image concentration; it evaluated by measuring with a reflection density plan (Macbeth).

[0109] Imprint effectiveness; it is a value related to toner consumption, and it is computed by the following formula when A (g) and the amount of waste toners are set to B (g) for toner consumption.

[0110]

70% or more of imprint effectiveness (%) = $[(A-B) / A] \times 100$ imprint effectiveness is judged to be good. 70% or more is equivalent to 90% or more of level on the usual print conditions which are not an intermittent print.

[0111] Image quality; it escaped fogging of a non-image, spilling of a toner, and in the alphabetic character, and by total assessment of resolution, O was made good, x was made into the defect, and five-step assessment of OO**x was performed. In addition, it is the level which can use **.

[0112] Black solid nonuniformity; O was made good by assessment of the concentration nonuniformity of the black solid pattern by poor toner conveyance, x was made into the defect, and five-step assessment of OO**x was performed. In addition, it is the level which can use **.

[0113] A result is shown in a table 2.

[0114]

[A table 2]

表 2

	酸化チタン (重量部)	シリカ 添加量 (重量部)	常温常程				高温多程			
			初期		3000枚		転写 効率 (%)	初期		
			濃度	面質	濃度	面質		濃度	面質	黒ベタ ムラ
実施例 1	A(0.1)	0.5	1.48	◎	1.46	◎	78.2	1.38	○	◎
実施例 2	B(0.1)	0.5	1.47	◎	1.48	○	78.6	1.40	◎	◎
実施例 3	C(0.1)	0.5	1.50	◎	1.44	◎	75.4	1.37	○	○
比較例 1***	—	0.5	1.45	○	1.36	△	65.1	1.35	▲	×
比較例 2	D(0.1)	0.5	1.47	◎	1.40	▲	60.5	1.34	○	△
比較例 3	E(0.1)	0.5	1.44	○	1.31	▲	68.0	1.30	△	▲
比較例 4	F(0.1)	0.5	1.46	○	1.38	○	67.2	1.16	×	×
比較例 5	G(0.1)	0.5	1.45	◎	1.34	▲	62.0	1.41	○	△
比較例 6	H(0.1)	0.5	1.42	○	1.31	△	58.4	1.30	▲	▲
比較例 7	I(0.1)	0.5	1.45	○	1.40	▲	68.1	1.34	○	△
比較例 8	J(0.1)	0.5	1.46	◎	1.32	▲	59.2	1.36	○	▲
比較例 9	K(0.1)	0.5	1.47	◎	1.35	△	63.7	1.33	○	▲
比較例 10	A(0.5)	—	1.25	▲	1.08	×	52.1	1.18	▲	×
実施例 4	A(0.1)	0.5	1.49	○	1.48	○	70.3	1.42	○	○
実施例 5	A(0.1)	0.5	1.43	◎	1.39	○	78.4	1.37	○	○
実施例 6	A(0.1)	0.5	1.48	◎	1.44	◎	72.4	1.42	○	○
実施例 7	A(0.1)	0.5	1.40	○	1.37	○	70.9	1.38	○	◎
実施例 8	A(1.2)	0.5	1.40	○	1.36	△	71.1	1.37	○	△
比較例 11**	A(0.1)	0.5	1.53	△	1.43	▲	73.1	1.44	△	▲
比較例 12**	A(0.1)	0.5	1.41	○	1.35	▲	60.1	1.35	△	○

** キャリアとトナーとの量比が本発明の範囲外

*** このほか低温低湿(10℃20%RH)下でカブリ発生

[0115] The effectiveness of this invention is clear from a table 2. In addition, in the developer of the example 1 of a comparison, fogging generating under low-humidity/temperature (10-degree-C20%RH) was remarkable.

[0116] In addition, in examples 1-7, when the fatty-acid aluminum at the time of obtaining the hydrophobic ultrafine particle titanium oxide of the external additive of a magnetic toner particle was changed to each aluminium compound of pentadecyl acid, a palmitic acid, a heptadecyl acid, and arachin acid from aluminum stearate, respectively, the good result equivalent to examples 1-7 was obtained.

[0117]

[Effect of the Invention] As stated above, the developer for electrophotography of this invention becomes what has a good fluidity and electrification stability by making a magnetic toner particle contain a hydrophobic silica and the hydrophobic ultrafine particle titanium oxide which excelled [aluminum / fatty-acid] in the dispersibility which carried out surface preparation, and which carried out hydrophobing, and the fluid grant effectiveness.

[0118] Therefore, the developer for electrophotography of this invention has good imprint effectiveness, and can obtain the image which can obtain the high concentration which carried out rear-spring-supporter stability at the long period of time, and a high-definition image, and black solid nonuniformity does not generate at the time of heat and high humidity.

[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-161342

(43)Date of publication of application : 19.06.1998

(51)Int.Cl.

G03G 9/083

G03G 9/08

G03G 9/10

(21)Application number : 08-334758

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 29.11.1996

(72)Inventor : YADA YOSHIO
ITO NAOKI

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVELOPER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To ensure high transfer efficiency, to form a high density and high quality image over a long period of time and to prevent the occurrence of unevenness in a solid black part even at high temp. and humidity by specifying the specific surface area, etc., of superfine particle-shaped TiO₂ added to magnetic toner particles.

SOLUTION: Superfine particle-shaped TiO₂ made hydrophobic by surface treatment with a fatty acid salt of Al and hydrophobic silica as additives are added to magnetic toner particles contg. a bonding resin and magnetic powder. The TiO₂ has 80-120m²/g specific surface area, 50-80wt.% hydrophobic degree and 0.4-1.1wt.% alumina content. The magnetic toner particles are mixed with 10-40 pts.wt. carrier particles based on 100 pts.wt. of the toner particles. In the case of >40 pts.wt. carrier particles, stabilities of image density, fog and resolution deteriorate at the time of continuous printing. In the case of <10 pts.wt., the magnetic toner particles aggregate.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 0 - 1 6 1 3 4 2

(43) 公開日 平成 1 0 年 (1 9 9 8) 6 月 1 9 日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G03G 9/083			G03G 9/08	101
9/08				374
9/10				375
			9/10	

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平 8 - 3 3 4 7 5 8	(71) 出願人	0 0 0 0 0 3 0 6 7 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号
(22) 出願日	平成 8 年 (1 9 9 6) 1 1 月 2 9 日	(72) 発明者	矢田 芳雄 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 テ ィーディーケイ株式会社内
		(72) 発明者	伊東 直樹 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 テ ィーディーケイ株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 石井 陽一

(54) 【発明の名称】 電子写真用現像剤

(57) 【要約】

【課題】 転写効率が良好であり、長期にわたり高濃度、高画質画像を得ることができ、高温多湿下でも黒ベタムラの発生のない電子写真用現像剤を提供する。

【解決手段】 脂肪酸アルミニウムで表面処理して疎水化した超微粒子酸化チタン (比表面積 8 0 ~ 1 2 0 m² / g、疎水化度 5 0 ~ 8 0 重量%、アルミナ含有量 0 . 4 ~ 1 . 1 重量%) と疎水性シリカとを外添した磁性トナー粒子 1 0 0 重量部に対しキャリア粒子を 1 0 ~ 4 0 重量部混合した電子写真用現像剤とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも結着樹脂および磁性粉を含有する磁性トナー粒子と、キャリア粒子とを混合した電子写真用現像剤において、

前記磁性トナー粒子が、脂肪酸アルミニウムで表面処理して疎水化した超微粒子酸化チタンと、疎水化シリカとを添加したものであり、

前記超微粒子酸化チタンが、比表面積 $80 \sim 120 \text{ m}^2/\text{g}$ 、疎水化度 $50 \sim 80$ 重量%、アルミナ含有量 $0.4 \sim 1.1$ 重量%であり、

前記磁性トナー粒子 100 重量部に対し前記キャリア粒子を 10～40 重量部混合した電子写真用現像剤。

【請求項 2】 前記脂肪酸アルミニウムの脂肪酸部分の炭素数が 15～20 である請求項 1 の電子写真用現像剤。

【請求項 3】 前記磁性トナー粒子における前記超微粒子酸化チタンの添加量が 1 重量%未満である請求項 1 または 2 の電子写真用現像剤。

【請求項 4】 前記磁性トナー粒子の平均粒子径が $5 \sim 12 \mu\text{m}$ である請求項 1～3 のいずれかの電子写真用現像剤。

【請求項 5】 前記キャリア粒子の平均粒子径が $10 \sim 100 \mu\text{m}$ である請求項 1～4 のいずれかの電子写真用現像剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真法における静電潜像を現像するための電子写真用現像剤に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子写真法を用いた機器には複写機、他、プリンター、FAX などがあるが、これらの現像方式はトナーおよびキャリアなどを用いる 2 成分方式とキャリアを用いずトナー内部に磁性体を含有するトナーを用いる磁性 1 成分方式、さらにトナー中に磁性体を用いない非磁性 1 成分方式が知られている。

【0003】また、現像剤用のトナーは流動性向上の目的でシリカ微粉体、酸化チタン微粉体等が一般に使用されているが、帯電の安定性が十分ではなく、さらに流動性付与の効果も十分に満足できるものではなかった。

【0004】そこで、特開平 2-109058 号、特開平 4-40467 号、特開平 4-70847 号、特開平 4-340558 号の各公報により酸化チタン微粉体にシリコンオイルやカップリング剤等により表面処理を施し、疎水性を付与し帯電の安定性、流動性、分散性の向上を図る方法が提案されている。

【0005】しかしながら、従来提案されている酸化チタン微粉体は、各環境下における帯電性を安定させる目的で処理剤を多量に使用し疎水化度を上げるため、酸化チタン微粉体が凝集しやすく流動性向上に必ずしも有効ではなく、結果として転写性が悪化したり、長期使用に

より濃度や画質の低下が生じたり、高温多湿下の使用で濃度や画質が低下したり濃度ムラが発生したりする。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、転写効率が良好であり、長期にわたり高濃度、高画質画像を得ることができ、高温多湿下でも黒ベタムラの発生しない電子写真用現像剤を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記の発明によって達成される。

【0008】(1) 少なくとも結着樹脂および磁性粉を含有する磁性トナー粒子と、キャリア粒子とを混合した電子写真用現像剤において、前記磁性トナー粒子が、脂肪酸アルミニウムで表面処理して疎水化した超微粒子酸化チタンと、疎水化シリカとを添加したものであり、前記超微粒子酸化チタンが、比表面積 $80 \sim 120 \text{ m}^2/\text{g}$ 、疎水化度 $50 \sim 80$ 重量%、アルミナ含有量 $0.4 \sim 1.1$ 重量%であり、前記磁性トナー粒子 100 重量部に対し前記キャリア粒子を 10～40 重量部混合した電子写真用現像剤。

【0009】(2) 前記脂肪酸アルミニウムの脂肪酸部分の炭素数が 15～20 である上記 (1) の電子写真用現像剤。

【0010】(3) 前記磁性トナー粒子における前記超微粒子酸化チタンの添加量が 1 重量%未満である上記 (1) または (2) の電子写真用現像剤。

【0011】(4) 前記磁性トナー粒子の平均粒子径が $5 \sim 12 \mu\text{m}$ である上記 (1)～(3) のいずれかの電子写真用現像剤。

【0012】(5) 前記キャリア粒子の平均粒子径が $10 \sim 100 \mu\text{m}$ である上記 (1)～(4) のいずれかの電子写真用現像剤。

【0013】なお、特開平 4-452 号公報には、脂肪酸金属塩で処理した酸化チタンを含有するトナーが開示されている。しかし、ここで開示されるものは非磁性トナーである。したがって、本発明と異なり、酸化チタンの疎水化度、アルミナ含有量については全く記載されていない。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【0015】本発明の電子写真用現像剤は磁性トナー粒子とキャリア粒子を含むものである。

【0016】本発明の磁性トナー粒子は、結着樹脂と磁性粉とを含有し、さらに外添剤が添加されたものである。本発明では外添剤として脂肪酸アルミニウムで表面処理して疎水化した超微粒子酸化チタンと疎水性シリカとを用いる。この場合の超微粒子酸化チタンは、比表面積が $80 \sim 120 \text{ m}^2/\text{g}$ 、疎水化度が $50 \sim 80$ 重量%、アルミナ含有量が $0.4 \sim 1.1$ 重量%である。また、

磁性トナー粒子とキャリア粒子との混合比は、磁性トナー粒子 1 0 0 重量部に対しキャリア粒子 1 0 ~ 4 0 重量部である。

【 0 0 1 7 】 このように外添剤を用い、磁性トナー粒子とキャリア粒子との混合比を上記範囲とすることで、転写効率が良好で、長期にわたり高濃度、高画質画像を得ることができ、高温多湿下でも黒ベタムラの発生を抑制することができる。これに対し、比表面積が 1 2 0 m²/g より大きくなると凝集しやすくなり、転写効率や画質低下の原因となり、またフィルミングが発生する。

【 0 0 1 8 】 また、8 0 m²/g よりも小さくなると流動性が悪化し、磁性トナー粒子の搬送性が悪くなり、黒ベタムラが発生しやすくなる。

【 0 0 1 9 】 さらに、疎水化度が 5 0 重量%より小さくなると、各環境下における現像特性の安定が保てなくなり、特に高温多湿時に濃度低下の発生が見られるようになる。また、8 0 重量%をこえると帯電の安定性が悪化し、特に低温下で磁性トナー粒子がチャージアップしてしまう。このため転写効率が低下してしまう。

【 0 0 2 0 】 また、超微粒子酸化チタンのアルミナ含有量が 0 . 4 重量%未満になると脂肪酸の吸着量が低下し、さらに脂肪酸が 2 層吸着になり乾燥時凝結が起こり、粗大粒子が生成されてしまう。このため転写効率が低下し、画質の低下や黒ベタムラの発生が見られる。

【 0 0 2 1 】 なお、比表面積は B E T 比表面積を意味し、エリアメーター（独ストレーライン社製）による定圧法によって測定された値である。

【 0 0 2 2 】 また、アルミナ含有量は蛍光 X 線装置による定量法によって測定された値である。

【 0 0 2 3 】 疎水化度は以下のように測定する。2 5 ml 共栓付試験管に所定濃度（重量%）のメタノール溶液を 1 0 ml 採取する。少量（約 1 0 mg）の超微粒子酸化チタンを投入し、沈降の有無を確認する。2 . 5 重量%毎のメタノール溶液で試験し、沈降無重量% ~ 沈降有重量%で疎水化度を表示し、これを疎水化度とする。

【 0 0 2 4 】 また、疎水性シリカのみの添加では、低温低温下で磁性トナー粒子の負帯電性が増加する傾向があり、帯電が過大となってカブリが発生する。また、高温多湿下での画質の低下が見られ、黒ベタムラが発生する。一方、超微粒子酸化チタンのみの添加では、磁性トナー粒子の十分な流動性が得られず黒ベタムラの発生が見られる。また画質が低下してしまう。

【 0 0 2 5 】 また、磁性トナー粒子 1 0 0 重量部に対しキャリア粒子が 4 0 重量部をこえると、連続プリント時の画像濃度、カブリ、解像度の安定性が悪化してしまう。また、1 0 重量部未満となると、磁性トナー粒子の凝集による、白スジが発生しやすくなる。また連続プリントによる画質の低下や高温多湿下での黒ベタムラが発生してしまう。

【 0 0 2 6 】 本発明に用いる磁性トナー粒子の外添剤に

ついてさらに説明する。脂肪酸アルミニウムで表面処理して疎水化した疎水性超微粒子酸化チタンは比表面積 8 0 ~ 1 2 0 m²/g、疎水化度 5 0 ~ 8 0 重量%、アルミナ含有量 0 . 4 ~ 1 . 1 重量%のものである。

【 0 0 2 7 】 この場合脂肪酸アルミニウムによる表面処理に供せられる酸化チタンは、通常硫酸法によって得られたアナターゼであるが、ルチルであってもよい。そして、その一次粒子の平均粒子径は 1 0 ~ 3 0 nm 程度であり、表面処理後においてもその一次粒子の平均粒子径は大きくとも 2 0 ~ 4 0 nm 程度である。

【 0 0 2 8 】 表面処理の工程は、次のとおりである。すなわち、原料となる通常含水物である酸化チタンを分散調整し洗浄して乾燥後焼成し、この後分散し粉碎し、さらに分級する。この分級したものに脂肪酸アルミニウムを所定量添加して処理し洗浄して乾燥し、所定の熱処理、粉碎の工程を経て、上述の疎水性超微粒子酸化チタンが得られる。

【 0 0 2 9 】 この場合用いられる脂肪酸アルミニウムとしては特に制限はなく、次のような脂肪酸のアルミニウム化合物が使用できる。すなわち脂肪酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸等の飽和脂肪酸、アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、プロピオール酸、ステアロール酸等の不飽和脂肪酸などが挙げられる。

【 0 0 3 0 】 なかでも炭素数 1 5 ~ 2 0 の脂肪酸、とりわけ飽和脂肪酸が好ましく、具体的にはペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸などである。特にステアリン酸などが実用上好ましい。

【 0 0 3 1 】 磁性トナー粒子における脂肪酸アルミニウムで表面処理して疎水化した超微粒子酸化チタンの添加量は 1 重量%未満であることが好ましく、さらには 0 . 0 5 ~ 0 . 9 重量%、特に 0 . 1 ~ 0 . 8 重量%であることが好ましい。このような添加量とすることで、本発明の効果が向上する。これに対し、添加量が多すぎると、トナーの導電度が高くなり、帯電が低下し、濃度低下の原因となりやすい。

【 0 0 3 2 】 また、本発明において外添剤として脂肪酸アルミニウムで表面処理して疎水化した超微粒子酸化チタンとともに用いられる疎水性シリカは公知のものを用いればよく、特に制限はない。必要に応じて、カップリング剤、シリコンオイル等で表面を処理したものを使

10

20

30

40

50

用してもよい。

【 0 0 3 3 】疎水性シリカとしては、その平均粒子径（粒子が球状でないときは投影面積を円に換算したときの直径）が 5 ～ 2 0 nm であるものを用いることが好ましい。

【 0 0 3 4 】また、磁性トナー粒子における疎水性シリカの添加量は 0. 1 ～ 5 重量%、さらには 0. 3 ～ 2. 0 重量%であることが好ましい。このような添加量とすることで、本発明の効果が向上する。これに対し、添加量が多くなると低温低温下で磁性トナー粒子の負帯電が過大になりカブリが発生しやすくなり、添加量が少なくなると磁性トナー粒子の十分な流動性が得られなくなる。

【 0 0 3 5 】本発明の電子写真現像剤用の磁性トナー粒子には、疎水性シリカと疎水性超微粒子酸化チタンとともに、磁性粒子を外添剤として含有させることができる。

【 0 0 3 6 】磁性トナー粒子における磁性粒子の添加量は 0. 1 ～ 1 0 重量%程度とする。これにより現像バイアスにかかわらずカブリの発生を抑制することができ、良好な画像品質を得ることができる。

【 0 0 3 7 】本発明の前述のような外添剤が添加された磁性トナー粒子の構成は少なくとも結着樹脂と磁性粉とを内添剤として含有するものであり、結着樹脂としては、例えば、従来トナーに用いられるものはいずれも使用可能であるが、特にスチレン系共重合樹脂が好適である。スチレン系共重合樹脂は、スチレン系単量体と共重合可能なビニル系単量体との共重合反応より得られるものである。

【 0 0 3 8 】この場合、共重合可能な単量体としては、スチレンおよびその誘導体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸 α - エチルヘキシル、アクリル酸 α - ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 n - ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 n - ヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸 α - ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピルなどのアクリル酸エステル、またはメタクリル酸エステル類、その他、ビニルエステル類、エチレン系オレフィン類、エチレン系不飽和カルボン酸類などが挙げられる。

【 0 0 3 9 】その他、ビニルエステル類、エチレン系オレフィン類、エチレン系不飽和カルボン酸類などが挙げられる。

【 0 0 4 0 】この他、ポリエステル樹脂も使用可能である。ポリエステル樹脂は、多塩基酸成分と多価アルコール成分の縮重合反応により得られるものである。

【 0 0 4 1 】この場合の多塩基酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリ

ン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セベシン酸、メレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1, 4 - シクロヘキサジカルボン酸、1, 3 - シクロヘキサジカルボン酸に代表される、脂肪族ポリカルボン酸、脂環式ポリカルボン酸およびその無水物が挙げられる。

【 0 0 4 2 】また、多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 7 - ヘプタンジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオール、ピナコール、ヒドロベンゾイン、ベンズピナコール、シクロペンタン-1, 2 - ジオール、シクロヘキサン-1, 2 - ジオール、シクロヘキサン-1, 4 - ジオールに代表される脂肪族ポリアルコール、芳香族ポリアルコール、脂環式ポリアルコールが挙げられる。

【 0 0 4 3 】その他の樹脂としては、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリエチレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリプロピレンなどが挙げられる。

【 0 0 4 4 】これらの樹脂は、1 種類だけを用いてもよいが、必要に応じて 2 種類以上混合して用いることもできる。

【 0 0 4 5 】さらに、これらの樹脂の製造法としては、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法、塊状重合法、熱重合法、接触重合法、高圧重合法、低圧重合法、およびこれらの重合法の適当な組み合わせなど、従来公知の重合法において製造が可能である。

【 0 0 4 6 】一方、磁性粉としては、鉄、マンガン、コバルト、ニッケル、クロムなどの金属ないし、それらの合金や、酸化クロム、三二酸化鉄、四三酸化鉄、などの金属酸化物や、一般式 $MO \cdot Fe_2O_3$ （M は Fe、Mn、Co、Ni、Mg、Zn、Cd、Ba、Li 等の 1 価または 2 価の金属群より選ばれる 1 種または 2 種以上の金属）で表されるフェライトなど、従来より磁性材料として知られているものはいずれも使用可能である。

【 0 0 4 7 】そして、磁性粉は、平均粒子径 0. 0 1 ～ 1 0 μm 、特に 0. 0 5 ～ 3 μm であることが好ましい。平均粒子径が小さくなると、磁性トナー粒子の磁力が低くなるため、トナー落ちが発生する傾向にある。一方平均粒子径が大きくなると、画像濃度が低下し、画像品質が劣化する傾向にある。

【 0 0 4 8 】この場合、平均粒子径は、下記の方法により測定する。BET 一点法により島津科学機器製マイクロメリテックス フローソーブ 2 3 0 0 形を用いて、比表面積（BET 一点法） S_w を測定する。そして、粒度と比表面積の関係から、以下の式に従い、平均粒子径 D を求めればよい。

$$[0049] \quad S_w = [\sum n_i 4\pi (D_i/2)^2] / [\sum n_i \rho (4/3) \pi \cdot (D_i/2)^3] = 6 / \rho \cdot D$$

S_w ; 比表面積

D_i ; 粒子径

n_i ; 粒子の数

ρ ; 粉体の密度

$$D = 6 / \rho \cdot S_w$$

また磁性トナー粒子中の磁性粉含有量は 20～70 重量%、特に 30～60 重量%であることが好ましい。磁性粉含有量が少なくなると、磁性トナー粒子としての磁力が低下するため、解像度の劣化、カブリの増大等の画像劣化が生じ、磁性粉含有量が多くなると、帯電性能が低下し画像濃度の低下および定着性が悪化する傾向にある。

【0050】本発明における磁性トナー粒子の平均粒子径は 5～12 μm であることが好ましく、平均粒子径が大きくなると解像度が悪化し、高画質の画像が得られなくなり、平均粒子径が小さくなると、現像剤の流動性が悪化し現像剤が凝集しやすくなり画像品質が劣化する。

【0051】磁性トナー粒子の平均粒子径の測定には、コールターカウンタ法により、測定値の体積粒子径を算出し、その 50% 平均粒子径を平均粒子径とする。コールターカウンタ法においては、電解液としてイソトンII（コールターエレクトロニクス社製）を用い、例えばアパチャー径 100 μm のコールターカウンター TA-II（コールターエレクトロニクス社製）を用いて体積基準の測定を行う。

【0052】本発明における現像剤用の磁性トナー粒子には必要に応じて内添剤として荷電制御剤、およびその他の添加剤を含んでもよい。荷電制御剤は、帯電極性、帯電量等を制御するために、必要に応じて添加される。本発明では特開平 3-256053 号に記載されている重量平均分子量 1,000～20,000 の低分子量重合体の荷電制御剤を用いることが好ましい。このような荷電制御剤は磁性トナー粒子中 0.05～10 重量部程度であることが好ましい。

【0053】また、本発明における現像剤用の磁性トナー粒子には、金属錯塩アゾ系染料、ニグロシン系染料は含有されないことが好ましい。荷電制御剤のうち、金属錯塩アゾ系染料、ニグロシン系染料を含有した場合、特に現像剤中の初期トナー含有量を増加してトナーリッチにするときに、トナー飛散、非画像部のカブリの増加や、濃度の低下、さらには、トナースペント等が生じやすいからである。このような、内添が好ましくない金属錯塩アゾ系染料、ニグロシン系染料については特開平 2-72373 号等に記載されている。

【0054】また、色調整顔料として 0.1～10 重量部のカーボンブラックを添加してもよい。

【0055】また、その他の内添される添加剤として

は、ワックス、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン類またはシリコンオイルを用いることができる。ワックスは離型剤として、オフセット防止のために必要に応じて添加される。本発明では用いるワックスに特に制限はなく、公知の種々のワックス、例えばポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、シリコンワックス等を用いればよいが、これらは要求特性に応じて選択されるものである。これらのワックスの含有量はトナー粒子中 0.5～20 重量部であることが好ましい。

【0056】本発明における現像剤用の磁性トナー粒子は、内添剤を含有するトナー粒子に外添剤を添加し、ヘンシェルミキサーや V 型ブレンダー等の高速混合機によって混合することにより製造することができる。

【0057】本発明の電子写真用現像剤は、磁性トナー粒子にキャリア粒子が混合されたものであるが、用いるキャリアの材質には特に制限はなく、鉄、マグネタイトや、各種フェライト等の各種軟磁性材料が使用可能である。

【0058】この場合、フェライトとしては Mg-Cu-Zn フェライト、Ni-Zn フェライト、Cu-Zn フェライト等公知の種々の組成のいずれもが使用可能である。

【0059】これらのキャリア粒子は、必要に応じ、アクリル系樹脂、シリコン樹脂、フッ素系樹脂等の皮膜を有してもよく、あるいは前述のトナー粒子と同様、ポリエステル樹脂、スチレン-アクリル系樹脂等のバインダーを含んでもよい。本発明の現像剤に含有されるキャリア粒子は、平均粒子径 10～100 μm 、より好ましくは、20～80 μm のものであることが好ましい。平均粒子径が大きくなると、解像度が悪化し、トナー飛散による機内汚染が発生する傾向にある。また、平均粒子径が小さくなると、キャリア引きが発生する傾向にある。

【0060】この場合、平均粒子径とは、マイクロトラック法における測定値の体積粒子径算出 50% 粒子径で表したものである。すなわち、分散剤を使用して、水に分散させたサンプルを、例えばマイクロトラック STD (7991-0) タイプ (LEEDS & NORTHROP 社製) を用いて、体積基準の測定を行って得られたデータから算出すればよい。

【0061】本発明の現像剤において、混合されるキャリア粒子は磁性トナー粒子 100 重量部に対し、前述のとおり、10～40 重量部である。

【0062】なお、混合に際しては、ナウターミキサー、V 型ブレンダー等を用いればよい。

【0063】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を比較例とともに挙げ、本発明を詳細に説明する。しかし、これらは、何ら本発明を限定するものではない。

【0064】以下の実施例および比較例において添加剤

10

20

30

40

50

として用いた疎水性超微粒子酸化チタンを表 1 に示す。

【表 1】

【0065】

表 1

	表面処理剤	比表面積 (m^2/g)	疎水化度 (重量%)	アルミナ含有量 (重量%)
A	ステアリン酸アルミニウム	106.9	60.0	0.90
B	ステアリン酸アルミニウム	85.6	72.5	1.03
C	ステアリン酸アルミニウム	118.1	52.5	0.52
D*	ステアリン酸アルミニウム	130.5*	57.5	0.73
E*	ステアリン酸アルミニウム	71.2*	60.0	0.86
F*	ステアリン酸アルミニウム	109.9	42.5*	0.49
G*	ステアリン酸アルミニウム	93.2	85.0*	1.05
H*	ステアリン酸アルミニウム	101.4	52.5	0.31*
I*	ステアリン酸アルミニウム	102.7	57.5	1.29*
J*	環状シリコンオイル*	95.0	52.5	0.80
K*	アミノシラン*	98.0	52.5	0.81

*本発明の範囲外

【0066】また、キャリア粒子の製造は以下のようにして行った。

【0067】キャリア粒子の製造

10. 5Mg(OH)₂、- 7. 5CuO- 20ZnO- 62Fe₂O₃ の組成 (モル%) のものをミキサーに入れ、スラリー状態にして混合し、さらにアトライターにて粉砕した。これをスプレードライヤー造粒、乾燥し、さらに電気炉にて焼結を行った。ついで、シフター、風力分級機により、キャリア粒子 1 (平均粒子径 35 μm)、キャリア粒子 2 (平均粒子径 50 μm)、キャリア粒子 3 (平均粒子径 70 μm) を得た。

【0068】以上のものを用いて電子写真用現像剤を作成した。

【0069】実施例 1

トナー組成物；

・磁性粉	62 重量部
・スチレン-ブチルアクリル系樹脂	100 重量部
・ポリプロピレンワックス	5 重量部
・荷電制御剤	1. 5 重量部

外添剤；

(トナー組成物 100 重量部に対して)

・疎水性シリカ	0. 5 重量部
・疎水性超微粒子酸化チタン A	0. 1 重量部
・磁性粒子	3. 0 重量部

実施例 2

実施例 1 において、外添剤の疎水性超微粒子酸化チタン A を B に変更する以外は、実施例 1 と同様にして磁性トナー粒子を得た。この磁性トナー粒子の平均粒子径は 10 μm であった。

【0073】さらに、実施例 1 と同様にして得られた磁性トナー粒子 100 重量部と平均粒子径 50 μm のキャリア粒子 2 を 25 重量部混合して、現像剤を作成した。

20 下記のトナー組成物をヘンシェルミキサーにて十分混合し、熱溶解混練機にて混練後、冷却し、ハンマーミルにて粗粉砕を行った。その後、ジェットインパクトミルにて微粉砕を行った後、過剰の微粉域を風力分級機にて除去後、ヘンシェルミキサーにて下記の外添剤を混合した。

【0070】その後、過剰の粗粉域を風力分級機にて除去し、所定の粒子径分布の磁性トナー粒子を得た。この磁性トナー粒子の平均粒子径は 10 μm であった。

【0071】さらに、得られた磁性トナー粒子 100 重量部と平均粒子径 50 μm のキャリア粒子 2 を 25 重量部混合して、現像剤を作成した。

【0072】

【0074】実施例 3

実施例 1 において、外添剤の疎水性超微粒子酸化チタン A を C に変更する以外は、実施例 1 と同様にして磁性トナー粒子を得た。この磁性トナー粒子の平均粒子径は 10 μm であった。

【0075】さらに、実施例 1 と同様にして得られた磁性トナー粒子 100 重量部と平均粒子径 50 μm のキャリア粒子 2 を 25 重量部混合して、現像剤を作成した。

実施例 1 において、外添剤の疎水性超微粒子酸化チタン 50

実施例 1 において、外添剤の疎水性超微粒子酸化チタン A を 0.1 重量部から 1.2 重量部に変更する以外は、

実施例 1 と同様にして磁性トナー粒子を得た。この磁性トナー粒子の平均粒子径は $10 \mu\text{m}$ であった。

【0101】さらに、実施例 1 と同様にして得られた磁性トナー粒子 100 重量部と平均粒子径 $50 \mu\text{m}$ のキャリア粒子 2 を 25 重量部混合して、現像剤を作成した。

【0102】比較例 11

実施例 1 において得られた磁性トナー粒子 100 重量部と平均粒子径 $50 \mu\text{m}$ のキャリア粒子 2 を 5 重量部混合して、現像剤を作成した。

【0103】比較例 12

実施例 1 において得られた磁性トナー粒子 100 重量部と平均粒子径 $50 \mu\text{m}$ のキャリア粒子 2 を 50 重量部混合して、現像剤を作成した。

【0104】（プリントテスト）上記のように、得られた現像剤を市販のレーザービームプリンター（6 枚／分機）にて 3000 枚のプリントテストを実施し、常温常湿（ 20°C 60% RH）下における初期および 3000 枚プリント時点の画像濃度、画像品質、ならびに高温多湿（ 32.5°C 80% RH）下における初期の画像濃度、画像品質（画質）、黒ベタムラを評価した。また、

常温常湿での転写効率も評価した。

【0105】なお、評価は間欠プリント試験にて行った。

【0106】間欠プリント試験とは、プリンターにデータを送信してから再度送信するまで一定時間（数秒）間

隔において送信を行い、その間プリンターは、不稼働状態になる試験方法のことを意味する。

【0107】測定ないし評価方法は以下のとおりとした。

【0108】画像濃度；反射濃度計（マクベス社）で測定し評価を行った。

【0109】転写効率；トナー消費量と関係する値であり、トナー消費量を A （g）、廃トナー量を B （g）とした場合下記式により算出される。

10 【0110】

$$\text{転写効率}(\%) = [(A - B) / A] \times 100$$

転写効率 70% 以上を良好と判断する。70% 以上は間欠プリントでない通常のプリント条件では 90% 以上のレベルに相当する。

【0111】画質；非画像のカブリ、トナーの飛び散り、文字の中抜け、解像度のトータルの評価で、◎を良好とし、×を不良とし、◎○△▲×の 5 段階評価を行った。なお、△が実用可能なレベルである。

20 【0112】黒ベタムラ；トナー搬送不良による黒ベタパターンの濃度ムラの評価で◎を良好とし、×を不良とし、◎○△▲×の 5 段階評価を行った。なお、△が実用可能なレベルである。

【0113】結果を表 2 に示す。

【0114】

【表 2】

表 2

	酸化チタン (重量部)	シリカ 添加量 (重量部)	常温常湿					高温多湿		
			初期		3000枚		転写 効率 (%)	初期		
			濃度	画質	濃度	画質		濃度	画質	黒ベタ ムラ
実施例 1	A(0.1)	0.5	1.48	◎	1.46	◎	78.2	1.38	○	◎
実施例 2	B(0.1)	0.5	1.47	◎	1.48	○	78.6	1.40	◎	◎
実施例 3	C(0.1)	0.5	1.50	◎	1.44	◎	75.4	1.37	○	○
比較例 1***	—	0.5	1.45	○	1.36	△	65.1	1.35	▲	×
比較例 2	D(0.1)	0.5	1.47	◎	1.40	▲	60.5	1.34	○	△
比較例 3	E(0.1)	0.5	1.44	○	1.31	▲	68.0	1.30	△	▲
比較例 4	F(0.1)	0.5	1.46	○	1.38	○	67.2	1.16	×	×
比較例 5	G(0.1)	0.5	1.45	◎	1.34	▲	62.0	1.41	○	△
比較例 6	H(0.1)	0.5	1.42	○	1.31	△	58.4	1.30	▲	▲
比較例 7	I(0.1)	0.5	1.45	○	1.40	▲	68.1	1.34	○	△
比較例 8	J(0.1)	0.5	1.46	◎	1.32	▲	59.2	1.36	○	▲
比較例 9	K(0.1)	0.5	1.47	◎	1.35	△	63.7	1.33	○	▲
比較例 10	A(0.5)	—	1.25	▲	1.08	×	52.1	1.18	▲	×
実施例 4	A(0.1)	0.5	1.49	○	1.48	○	70.3	1.42	○	○
実施例 5	A(0.1)	0.5	1.43	◎	1.39	○	78.4	1.37	○	○
実施例 6	A(0.1)	0.5	1.48	◎	1.44	◎	72.4	1.42	○	○
実施例 7	A(0.1)	0.5	1.40	○	1.37	○	70.9	1.38	○	◎
実施例 8	A(1.2)	0.5	1.40	○	1.36	△	71.1	1.37	○	△
比較例 11**	A(0.1)	0.5	1.53	△	1.43	▲	73.1	1.44	△	▲
比較例 12**	A(0.1)	0.5	1.41	○	1.35	▲	60.1	1.35	△	○

** キャリアとトナーとの量比が本発明の範囲外

*** このほか低温低湿(10℃20%RH)下でカブリ発生

【0115】表2から本発明の効果は明らかである。このほか、比較例1の現像剤では低温低湿(10℃20%RH)下でのカブリ発生が著しいものであった。

【0116】なお、実施例1～7において、磁性トナー粒子の外添剤の疎水性超微粒子酸化チタンを得る際の脂肪酸アルミニウムをステアリン酸アルミニウムからペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、アラキンの各アルミニウム化合物にそれぞれかえたところ、実施例1～7と同等の良好な結果が得られた。

【0117】

【発明の効果】以上述べたように本発明の電子写真用現像剤は、磁性トナー粒子に、疎水性シリカと、脂肪酸アルミニウムで表面処理して疎水化した分散性、流動性付与効果の優れた疎水性超微粒子酸化チタンとを含有させることにより流動性、帯電安定性の良好なものとなる。

【0118】よって、本発明の電子写真用現像剤は、転写効率が良好であり、長期にわたり安定した高濃度、高画質の画像を得られ、また、高温多湿時においても、黒ベタムラの発生しない画像を得ることができる。